

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-171617

(43)Date of publication of application : 15.07.1988

(51)Int.Cl.

B01D 53/22

(21)Application number : 62-002955

(71)Applicant : SAITO SHOZABURO
KONNO MIKIO

(22)Date of filing : 09.01.1987

(72)Inventor : SAITO SHOZABURO
KONNO MIKIO
SUGAWARA SHIZUO
SHINDO MASA HARU

(54) COMPOSITE MEMBRANE EXCELLENT IN PERMSELECTIVITY OF HYDROGEN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance H₂ permselectivity of a membrane, by subjecting an inorganic porous membrane to vapor deposition treatment with Pd or Pd-Pt alloy and subjecting a (Pd(NH₃)₄)Cl₂ soln. to evacuating and degassing treatment via the membrane and depositing Pd on the membrane.

CONSTITUTION: An inorganic porous membrane such as Al₂O₃ is subjected to sputtering vapor deposition treatment with Pd or Pd-Pt alloy and the thickness of vapor deposition is regulated to 20W200Å. Then the one surface of the inorganic porous membrane is brought into contact with a (Pd(NH₃)₄)Cl₂ aq. soln. and this aq. soln. is vacuumized from the another surface and subjected to evacuating and degassing treatment and only water is evaporated and Pd is deposited on the inorganic porous membrane. The membrane obtained by such a way is excellent in permselectivity of H₂ and separation efficiency of H₂ is enhanced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-171617

⑬ Int.Cl.⁴
B 01 D 53/22

識別記号 庁内整理番号
G-8314-4D

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月15日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 水素選択透過性に優れた複合膜およびその製造法

⑯ 特 願 昭62-2955

⑰ 出 願 昭62(1987)1月9日

特許法第30条第1項適用 昭和61年7月16日 化学工学協会関東支部主催による〔化学工業協会群馬大会〕において研究発表講演要旨集をもつて発表

⑱ 発 明 者	齋 藤 正 三 郎	宮城県仙台市松が丘7丁目2番地
⑲ 発 明 者	今 野 幹 男	宮城県仙台市国見2丁目11番12号
⑳ 発 明 者	菅 原 静 郎	宮城県仙台市向山4丁目8番23号
㉑ 発 明 者	進 藤 雅 春	宮城県仙台市長嶺20-2
㉒ 出 願 人	齋 藤 正 三 郎	宮城県仙台市松が丘7丁目2番地
㉓ 出 願 人	今 野 幹 男	宮城県仙台市国見2丁目11番12号
㉔ 代 理 人	弁理士 飯田 敏三	

明 細 書

1. 発明の名称

水素選択透過性に優れた複合膜
およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 無機多孔質膜にパラジウムを担持させてなることを特徴とする水素選択透過性に優れた複合膜。

(2) 無機多孔質膜をパラジウム又は白金-パラジウム合金で蒸着処理し、次いで該膜を介して $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ 水溶液を減圧脱気処理し、溶液を蒸発させてパラジウムを該膜に担持させることを特徴とする水素選択透過性に優れた複合膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は分離能を有する無機多孔質膜およびその製造法に関するもので、さらに詳しくはパラジ

ウムを担持させることにより、高温においても使用可能な水素選択透過性に優れた複合膜に関する。

(従来技術と問題点)

混合気体から特定の成分気体を分離することは工業上重要な操作である。この中で水素の分離については実用化が進んでおり、省エネルギープロセスとしての膜分離法について広汎な研究が行われているが、必ずしも十分な性能を有していない。例えば特開昭53-86684号には、ポリスルホンとシリコン系ポリマーを複合化させた複合膜が開示されているが、シリコン系ポリマーを用いているため耐熱性が悪く、また高温では分離性の低下が大きい。

またポリイミドを素材とした水素分離膜の実用化も進んでおり、膜の耐熱性はかなり改善されたが、高分子素材であるため、高温では透過速度は大きくなるが分離性は低下する。高分子系非多孔質膜にはかなり高い分離性を有するものも報告されているが、透過性は大きくない。また高温で使

用すると透過性は向上するものの分離性は低下してしまう。

一方、無機多孔質膜を利用した耐熱性を有する水素分離膜は、高い透過性を有しているが、分離性はクローセン沈れによる分離性と比較すると改善されたものもあるが（例えば特開昭61-4519号）、高分子系非多孔質膜の分離性には遠く及ばない。

またパラジウムおよびパラジウム合金膜が水素を特異的に透過させることが知られており、この特性を利用して水素の超高純度精製に利用されている。しかし機械的強度、腐蝕化、透過速度等に問題があり、半導体製造工程、特殊金属の処理、あるいは研究室など、超高純度が要求される用途に限られている。

従って高い透過性、耐熱性を有し、しかも高温において分離性の高い水素分離膜の開発が強く望まれている。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らはこれらの課題を解決するために研

細孔は膜面に対してほぼ垂直で、細孔径分布もほぼ均一なものが好ましい。かかる無機多孔質膜としては例えば特開昭61-71804号に開示されている多孔性酸化アルミニウム膜が代表的である。

本膜は原料の金属アルミニウムまたはアルミニウム合金の陽極酸化工程および陽極酸化物から酸化されずに残った地金と、（多孔性を持たない）酸化アルミニウムバリアー層の除去工程という、二つの工程により作製することができる。原料の金属アルミニウムまたはアルミニウム合金としては、純アルミニウム、高純度アルミニウム及びアルミニウムとSi、Fe、Mn、Cu、Zn、Cr、Ni、Ti、Pb等の金属との合金を用いることができる。原料のアルミニウム又はアルミニウム合金の形態は、板状、はく状、管状、中空糸状のいずれであってもよく、原料の形態に応じて、平膜、管状膜、中空糸膜状の多孔質膜を形成することができる。原料の厚みは、2番目の工程である残存地金層の除去を簡便に行う上で、数千

光を脱けた結果、予めパラジウムで蒸着処理した無機多孔質膜に、減圧脱気法によりパラジウムを蒸着させることにより、細孔内にまでパラジウムを担持させた無機多孔質膜が得られ、この無機多孔質膜とパラジウムを複合化した膜は上記の透過性、耐熱性、高温における分離性などの性能が優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

（1）無機多孔質膜にパラジウムを担持させてなることを特徴とする水素選択透過性に優れた複合膜および

（2）無機多孔質膜をパラジウム又は白金-パラジウム合金で蒸着処理し、次いで該膜を介して $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ 水溶液を減圧脱気処理し、溶媒を蒸発させてパラジウムを該膜に担持させることを特徴とする水素選択透過性に優れた複合膜の製造方法を提供するものである。

本発明に用いる無機多孔質膜は通常、直径約100～800Åの貫通する細孔を有している。

Å～数Åの範囲のものが好ましい。

金属アルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化方法としては広く公知の方法を用いることができる。すなわち、原料の金属アルミニウム又はアルミニウム合金を陽極とし、多孔性酸化アルミニウム皮膜を形成しうる電解質（例えば硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸等）溶液中で電気分解を行う。この際用いる陰極材料としては、例えば白金、鉄、スズ、アルミニウム、炭素、鉛等を挙げることができる。用いる電解質の種類、濃度、温度及び電解電圧、電流密度、電解時間を適宜選ぶことにより、多孔性酸化アルミニウム皮膜の細孔径、空孔率、孔形状、厚み、硬さ、強度等を制御することができる。

陽極酸化を施した原料から多孔性膜のみを取り出すには、未酸化の地金と酸化アルミニウムバリアー層をエッチング除去する必要がある。エッチングは必ず皮膜形成面の反対側面から行い、エッチング中多孔膜がエッチング雰囲気から露出されないことが重要である。未酸化の地金とバリ

ヤー層は、同一条件下連続してエッチングすることも可能である。しかし、一般にバリアー層は数百Åと非常に薄いため予め地金を除去した後、より温和な条件下で、バリアー層を除去することが望ましい。未酸化の地金の除去方法としては、水酸化ナトリウムによるアルカリエッチング、塩酸、硝酸、ふっ化水素酸、硫酸、クロム酸もしくはそれらの混合物による酸性エッチング等を例示することができる。酸化アルミニウムのバリアー層の除去方法としては、プラズマエッチング等の物理的手法あるいは化学的エッチング法が挙げられる。エッチング剤としては酸化アルミニウムを溶解する硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸が挙げられる。酸化アルミニウムのバリアー層のエッチングにおいて、エッチングにより貫通した孔からエッチング剤が多孔膜内へ入り、膜の損傷を与えることを防ぐため、予め膜表面側から加圧した水もしくはバッファー溶液を供給しておくことが望ましい。以上のようにして孔径が約100～600Åの多孔性酸化アルミニウム膜が作製され

きるが、これに高温(100℃以上)で水素を供給し、水素還元を行うとより効果的である。またパラジウムの担持操作を行う際、真空側をパラジウム又はパラジウム蒸着面にして実施すると、細孔内の担持量が多くなり、複合膜の水素分離性が高くなり有利である。

本発明の水素分離膜は接触改質、水素化分解等の石油精製プラント、あるいは各種水素使用プラント等における高圧の水素含有ガスからの水素の分離、回収に大きな効果を有する。

すなわち接触改質装置ガス(H_2 +炭化水素)、エチレンオフガス(H_2 + H_2 + C_2H_4 + C_2H_6)、アンモニア分解ガス(H_2 + N_2 + NH_3)、アンモニアバージガス(H_2 + NH_3 + N_2 +Ar)、メタノールバージガス(H_2 +メタノール+Ar)、ブタジエンオフガス(H_2 + C_1 ～ C_4 炭化水素)からの水素分離、回収に大きな効果を有する。なお、COがガス中に含有されているとパラジウムが被毒されるため分離性が一挙に低下する。微量のCOを含有するガスでは前処理としてCOを除去する必要があるのは一般のパラジウム

る。

パラジウム又はパラジウム合金の蒸着処理はスパッタ法と呼ばれる通常の方法に従って行われる。すなわちパラジウム又は白金-パラジウム合金をターゲット材とし、通常圧力; 10^{-3} ～1 torr、電圧;0.2～10KV、電流;0.1～10mAで、5～120分スパッタ蒸着する。蒸着厚さとしては20～200Å程度が望ましい。

上記蒸着処理を行わない場合は、次のパラジウムの担持工程でパラジウムがほとんど担持されず、水素の選択透過性が向上しない。

次にパラジウムを無機多孔質膜に担持させるには以下の方法によるのが代表的である。すなわち無機多孔質膜の片面を $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ の水溶液(濃度は通常0.1～10g/l)に接触させ、反対側の面より真空(5 torr以下の減圧)にして、10分～10時間脱気し、水のみを蒸発させてパラジウムを担持させる。

このようにしてパラジウム担持複合膜を作製で

の特性として回避できない。

(実施例)

次に実施例に基づき本発明を詳細に説明する。

なお水素分離性能は水素と窒素の透過実験を行い比較した。膜はステンレス製のセル(有効直径20mm)に保持し、微量の不純物ガス成分が膜面に濃縮、滞留するのを防ぐため、高圧側ガスの一部を系外に排出するラインを設けた。このセルを電気炉内に配置し、温度(100～300℃)、圧力(0.5～4.0 kg/cm²G)を変えて、ガスの透過速度を測定した。分離係数は水素の透過速度と窒素の透過速度の比から求めた。

実施例1

厚さ約300μmの99.99%アルミニウム板を陽極として0℃に保った。20%硫酸液中、電圧20Vで定電圧電解を行った。酸化アルミニウム皮膜層が50μmに達したのち電解をやめ、背面のアルミニウム地金を0.1M CuCl₂を含む20%塩酸でエッチング除去した。蒸留水で洗浄後、酸化アルミニウム膜側に、pH4.4に

調整した酢酸バッファーを供給し、背面から15% 酢酸を供給して、バリアー層のエッチングを行った。バリアー層の除去には約1時間を要した。作製した多孔性酸化アルミニウム膜を電子顕微鏡観察、小角X線散乱法により構造解析した。膜は平均孔径約100 Å、平均孔間隔500 Åの多孔性膜であり、孔はそれぞれ膜面に垂直方向に通じていた。

作製した多孔性酸化アルミニウム膜の片面に0.1 Torr、1.2 KV、5 mAで3分間白金-パラジウム合金をスパッタ蒸着した。

スパッタ処理面側を0.2 g/lの $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ 水溶液と接触させ反対側を2時間、ドライアイス-メタノールトラップを介し、ロータリーポンプで脱気し、溶液のみを蒸発させてパラジウムを担持させた。担持処理後の膜を走査型電子顕微鏡で観察すると、溶液側(スパッタ面)裏面にパラジウム薄膜が形成され、一部は細孔内へアンカー状に入り込んでいた。

スパッタ蒸着し、以後同様に操作して、パラジウム担持膜を作製した。

この膜の水素透過速度は200℃で 3.8×10^{-4} 、300℃で 7.0×10^{-4} [cm^3 (STP)/ $cm^2 \cdot sec \cdot cal/g$]、水素と窒素の分離係数は200℃で50、300℃で190であった。

比較例1

多孔性酸化アルミニウム膜のスパッタ処理を省略する以外は実施例1に記載した方法で作製した膜は走査型電子顕微鏡観察の結果、パラジウムはほとんど担持されていなかった。

比較例2

実施例1に記載した方法で作製した多孔性酸化アルミニウム膜を1 g/l、塩化パラジウム水溶液に60秒間含浸し、次いで金属イオンの還元のため0.3 g/l、ヒドラジン水溶液に60秒間含浸させる操作を20回繰り返し含浸法でパラジウムの担持を行った。この膜の走査型電子顕微鏡観察によると、膜面を中心に、細孔内にも微量ながら粒状パラジウムが担持されているが、気体透

この複合膜の水素および窒素の透過係数は300℃において、 6.6×10^{-3} および 3.3×10^{-4} [cm^3 (STP)/ $cm^2 \cdot sec \cdot cal/g$] であり、水素と窒素の分離係数は20であった。

実施例2

担持処理時、スパッタ面を真空側におく以外は、実施例1に記載した方法と同様にしてパラジウム担持膜を作製した。

走査型電子顕微鏡観察から、この膜は細孔内壁に粒状パラジウムが担持されていることがわかった。

この膜の水素および窒素の透過速度は200℃において 7×10^{-4} および 2×10^{-5} [cm^3 (STP)/ $cm^2 \cdot sec \cdot cal/g$]、水素と窒素の分離係数は35、300℃においては 1.9×10^{-3} および 4.5×10^{-5} [cm^3 (STP)/ $cm^2 \cdot sec \cdot cal/g$]、水素と窒素の分離係数は42であった。

実施例3

実施例1に記載した方法と同様にして、白金-パラジウムを多孔性酸化アルミニウム膜の両面に

過測定の結果、水素と窒素の分離係数はクヌーセン流れから予測される値3.7に一致し、パラジウム担持効果は認められなかった。

(発明の効果)

本発明の方法によれば無機多孔質膜の表面および細孔内にパラジウムを担持させることが可能となり、パラジウムを担持した複合膜は従来の水素分離膜と比較して、とりわけ高温において、分離性を著しく改善できるものである。

さらに一般の分離膜は温度の上昇と共に透過性は大きくなるが、分離性が低下するのに対し、本発明の分離膜は高温になる程透過性、分離性の両者が大きくなるという種な特徴を有しており、本発明の意義は大きい。

さらに本発明によれば機械的強度が高く、かつ、薄膜化した複合膜が得られるという優れた効果を奏する。

特許出願人 齋 藤 正 三 郎
同 今 野 幹 男
代理人 弁理士 飯 田 敏

